

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
17. Mai 2001 (17.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/34301 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01J 47/00**,  
C01B 15/013, C07D 301/12

(74) **Anwalt: ISENBRUCK, Günter**; Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-  
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/11045

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. November 2000 (08.11.2000)

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) **Angaben zur Priorität:**  
199 54 055.1 10. November 1999 (10.11.1999) DE

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESellschaft** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): BERRSCHE, Helmut**  
[DE/DE]; Heinrich-Kling-Strasse 17, 67454 Haßloch  
(DE). **GABEL, Sabine** [DE/DE]; Goethestrasse 17, 67063  
Ludwigshafen (DE). **IFFLAND, Gabriele** [DE/DE];  
Blumenstrasse 16/1, 69115 Heidelberg (DE). **CIPRIAN,**  
**Jürgen** [DE/DE]; Oggersheimer Strasse 112, 67071  
Ludwigshafen (DE). **WENZEL, Anne** [DE/DE]; Pots-  
damer Ring 14, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (DE).  
**TELES, Joaquim, Henrique** [PT/DE]; Ziegeleistrasse  
25a, 67122 Altrip (DE). **REHFINGER, Alwin** [DE/DE];  
Rosenstrasse 10, 67112 Mutterstadt (DE).

**Veröffentlicht:**

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title: METHOD AND DEVICE FOR REMOVAL OF SALTS FROM HYDROGEN PEROXIDE SOLUTIONS**

(54) **Bezeichnung: VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON SALZEN AUS WASSERSTOFFPERO-  
XID-LÖSUNGEN**

(57) **Abstract:** A device for removal of at least one salt from a hydrogen peroxide solution, by ion exchange, is characterised in that  
the device comprises at least one ion exchange bed (I) with a flow area F and height H, whereby the height H of the ion exchange  
bed is less than or equal to  $2,5 \cdot F^{1/2}$ .

(57) **Zusammenfassung:** Vorrichtung zur Entfernung mindestens eines Salzes aus einer Wasserstoffperoxid-Lösung durch Ionen-  
austausch, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung mindestens ein Ionenaustauscherbett (I) mit einer Strömungsquerschnitts-  
fläche (F) und einer Höhe (H) aufweist, wobei die Höhe (H) des Ionenaustauscherbettes kleiner oder gleich  $2,5 \cdot F^{1/2}$  ist.

WO 01/34301 A1

---

**Vorrichtung und Verfahren zur Entfernung von Salzen aus  
Wasserstoffperoxid-Lösungen**

---

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur  
10 Entfernung mindestens eines Salzes aus einer Wasserstoffperoxid-Lösung durch  
Ionenaustausch.

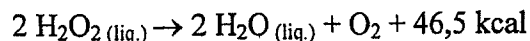
Verfahren und Vorrichtungen zur Entfernung von Salzen aus Flüssigkeiten durch  
Ionenaustausch sind im Stand der Technik beispielsweise aus der  
15 Abwassertechnik bekannt. Hierbei durchströmt das zu behandelnde Abwasser  
einen Behälter, der ein Ionenaustauscherbett aus einer festen Schüttung von  
Ionenaustauscherpartikeln enthält.

Das Entfernen von Salz bzw. die Einstellung eines bestimmten Salzgehalts spielt  
20 jedoch auch nicht selten eine Rolle bei der Modifizierung bzw. Reinigung von  
chemischen Reagenzien.

So enthält beispielsweise kommerziell erhältliche Wasserstoffperoxid-Lösung  
stets Salze in geringen Mengen, deren Gehalt für bestimmte Anwendungen, z. B.  
25 bei der Umsetzung von organischen Verbindungen, wie der Umsetzung zu  
Propylenoxid ausgehend von Propen, vorzugsweise angepaßt wird (DE-A  
19926725.1), wobei teilweise auch Salze zugegeben werden, wie dies  
beispielsweise in der EP-A 0 230 949 oder der EP-A 0 712 852 beschrieben ist.

30 Wasserstoffperoxid-Lösungen können nach folgender Reaktionsgleichung  
zerfallen:

- 2 -



Bei diesem Zerfall können große Mengen an Gas und Energie frei werden. Eine Anfangskonzentration wäßrigen Wasserstoffperoxid-Lösung von etwa 13 Gew.-%  
5 reicht in der Regel wegen der großen frei werdenden Energiemenge aus, um durch Zersetzung die gesamte Lösung auf Siedetemperatur zu erhitzen. Bei noch höheren Anfangskonzentrationen können neben dem gebildeten Sauerstoff erhebliche Mengen an Wasserdampf frei werden. Zum Beispiel können bei der  
10 Zersetzung einer 50 gew.-%igen Wasserstoffperoxid-Lösung bis zu 1000 Liter Gas pro Liter Wasserstoffperoxid-Lösung freigesetzt werden. Zusätzliche Energie wird durch die Oxidation des Ionenauschers durch beispielsweise  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{O}_2$  freigesetzt. Bei einer schnellen Zersetzung der Wasserstoffperoxid-Lösung in einem Ionenaustauscherbett kann sich durch Verdämmung der Schüttung ein  
15 Druck aufbauen, der den Apparat zum Zerbersten bringen kann, auch wenn dieser oberhalb oder unterhalb der Schüttung mit einer Druckentlastungseinrichtung, wie einem Sicherheitsventil oder einer Berstscheibe, versehen ist. Dies wird noch verstärkt, wenn Ionenaustauschermaterial in Form von kleinen Schüttgutpartikeln eingesetzt wird.

20

Die WO 98/54086 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Wasserstoffperoxid, wobei die zu reinigende Wasserstoffperoxid-Lösung durch mindestens zwei Ionenaustauscherbetten geleitet wird, wobei zwingend erforderlich ist, daß mindestens ein Kationenaustauscherbett und mindestens ein  
25 Anionenaustauscherbett vorhanden ist. Weiter offenbart diese Schrift, daß erfindungsgemäß nur solche Ionenaustauscher-Vorrichtungen verwendet werden, in denen das Verhältnis Höhe zu Durchmesser größer oder gleich 5 ist.

Die DE-A 42 22 109 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem  
30 Wasserstoffperoxid für die Mikroelektronik, in dem Wasserstoffperoxid unter Verwendung einer ionenaustauschenden Membran gereinigt wird, wobei es

essentiell für das Verfahren ist, daß die eingesetzte Wasserstoffperoxid-Lösung bereits destillativ vorgereinigt ist, bevor sie mit der ionenaustauschenden Membran in Kontakt gebracht wird. Diese Vorbehandlung stellt einen apparativen Aufwand dar, der im Hinblick auf die Prozeßökonomie unerwünscht ist. Weiter  
5 stellt die Herstellung der ionenaustauschenden Membran, bei der Partikel eines ionenaustauschenden Harzes in ein Polymer eingebettet sind, das keine ionenaustauschenden funktionellen Gruppen aufweist, ebenfalls einen nicht zu unterschätzenden Aufwand dar.

10 Die WO 92/06918 offenbart ein Verfahren zur Reinigung von Wasserstoffperoxid, in dem ein saures ionenaustauschendes Harz eingesetzt wird. Die erfindungsgemäßen Resultate wurden hierbei durch eine Verfahrensführung erzielt, in der die Kontaktzeit der zu reinigenden Lösung mit dem Ionenaustauscherbett kurz ist, d.h. im Bereich bis maximal 75 Sekunden  
15 liegt.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Entfernung von Salzen aus Wasserstoffperoxid-Lösungen durch Ionenaustausch zur Verfügung zu stellen, die ein hohes Maß an Sicherheit bieten.

20

Diese Aufgabe wurde gelöst durch eine Vorrichtung zur Entfernung mindestens eines Salzes aus einer Wasserstoffperoxid-Lösung durch Ionenaustausch, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Vorrichtung mindestens ein nicht-saures Ionenaustauscherbett (I) mit einer Strömungsquerschnittsfläche  $F$  und einer Höhe  
25  $H$  aufweist, wobei die Höhe  $H$  des Ionenaustauscherbettes kleiner oder gleich  $2,5 \cdot F^{1/2}$  ist.

Durch die Limitierung der Höhe des Ionenaustauscherbettes kann sich durch die Zersetzung von Wasserstoffperoxid-Lösung bildendes Gas sicher abgeführt  
30 werden. Die Gefahr, die mit der Behandlung von Wasserstoffperoxid-Lösung in

üblichen Ionenaustauscherbetten verbunden ist, kann somit auf ein Minimum reduziert werden.

Die Strömungsquerschnittsfläche  $F$  eines Ionenaustauscherbettes bezieht sich auf  
5 den leeren Strömungsquerschnitt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Höhe  $H$  des Ionenaustauscherbettes kleiner oder gleich  $1,5 \cdot F^{1/2}$  zu wählen. Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Vorrichtung, wie  
10 oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Höhe  $H$  des mindestens einen Ionenaustauscherbettes ( $I$ ) kleiner oder gleich  $1,5 \cdot F^{1/2}$  ist.

Im Regelfall entspricht die Höhe  $H$  des Ionenaustauscherbettes hierbei mindestens einer Monolage von Ionenaustauscherpartikeln, also mindestens dem  
15 Durchmesser eines Ionenaustauscherpartikels.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können prinzipiell alle nicht-sauren Ionenaustauscherbetten mit Kationenaustauscher und/oder Anionenaustauscher eingesetzt werden. Auch innerhalb eines Ionenaustauscherbettes können  
20 Kationen- und Anionenaustauscher als sogenannte Mischbetten verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird nur ein Typ von nicht-sauerem Ionenaustauschern eingesetzt.

Weiter bevorzugt ist der Einsatz eines basischen Ionenaustauschers, besonders  
25 bevorzugt der eines basischen Anionenaustauschers und weiter besonders bevorzugt der eines schwach basischen Anionenaustauschers.

Werden verschiedene Typen von Ionenaustauschern verwendet, so ist eine sequentielle Behandlung mit mindestens einem Kationenaustauscher, gefolgt von  
30 einer Behandlung mit mindestens einem Anionenaustauscher bevorzugt. Als

Anionenaustauscher wird wiederum ein schwach basischer Anionenaustauscher bevorzugt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung lassen sich grundsätzlich alle dem  
5 Fachmann bekannten Ionenaustauscher einsetzen, beispielsweise organische Ionenaustauscher, etwa auf Polystyrolbasis, oder anorganische Ionenaustauscher, etwa Hydrotalcite, sowie andere Schichtsilikate, die austauschbare Carbonat-, Hydrogencarbonat- oder Hydroxidgruppen enthalten können.

10 Beispiele für die im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugten schwach basischen Anionenaustauscher sind Polystyrolharze mit tertiären Amingruppen, etwa die kommerziell erhältlichen Anionenaustauscher Lewatit® MP62 und Lewatit® MP 63 sowie Dowex® MWA/1 und Dowex® AMW-500. Darüber hinaus ist auch die Verwendung stark basischer Ionenaustauscher, etwa  
15 quartäre Ammoniumgruppen enthaltender Polystyrolharze (mit Hydroxid-Gegenionen), denkbar. Beispielhaft seien hierbei die kommerziell erhältlichen Austauscher Lewatit® OC-1950 sowie Dowex® 1, Dowex® 2, Dowex® 11, Dowex® 21K und Dowex® 550A genannt.

20 Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht mindestens zwei räumlich voneinander getrennte Ionenaustauscherbetten vor, wobei jedes Ionenaustauscherbett eine eigene Druckentlastungseinrichtung aufweist. Diese Ausführungsform ermöglicht die Behandlung von Wasserstoffperoxid-Lösungen, die ein großes Volumen an Ionenaustauschermaterial benötigen. Durch die  
25 Möglichkeit der Aufteilung der benötigten Menge an Ionenaustauschermaterial auf zwei oder mehr, räumlich voneinander getrennte und mit eigenen Druckentlastungseinrichtungen versehene Ionenaustauscherbetten wird das Gefahrenpotential bei einer einsetzenden Wasserstoffperoxidzersetzung weiter verringert. Ein großes Volumen an Ionenaustauschermaterial kann beispielsweise  
30 benötigt werden, wenn die zu behandelnde Wasserstoffperoxid-Lösung eine hohe

Konzentration an Salzen aufweist oder wenn hohe Anforderungen an die maximal verbleibenden Salzmengen in der Lösung nach der Behandlung gestellt werden.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Vorrichtung, wie oben  
5 beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie mindestens zwei räumlich voneinander getrennte Ionenaustauscherbetten (I) umfaßt, wobei jedes Ionenaustauscherbett (I) mindestens eine eigene Druckentlastungseinrichtung (D) aufweist.

10 Druckentlastungseinrichtungen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, können beispielsweise ausgewählt werden aus Sicherheitsventilen, Berstscheiben, Druckentlastungsöffnungen oder einer Kombination derselben. Die Druckentlastungsöffnungen können derart gestaltet sein, daß gebildete Gase direkt an die Atmosphäre abgegeben werden. Es besteht  
15 auch die Möglichkeit, einen Auffangbehälter zwischen dem Ionenaustauscherbett und der Atmosphäre zwischenzuschalten.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Vorrichtung, wie oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die mindestens eine  
20 Druckentlastungseinrichtung (D) ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Sicherheitsventilen, Berstscheiben, Druckentlastungsöffnungen und einer Kombination aus zwei oder mehr davon.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind die Ionenaustauscherbetten  
25 bevorzugt in Reihe bzw. Kaskade geschaltet, so daß die Wasserstoffperoxid-Lösung, die in einem ersten Ionenaustauscherbett behandelt wurde, in ein zweites Ionenaustauscherbett zur weiteren Behandlung eingeleitet wird und nach diesem gegebenenfalls in ein oder mehrere weitere Ionenaustauscherbetten.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Vorrichtung, wie oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Ionenaustauscherbetten (I) in Reihe geschaltet sind.

- 5 Die Ionenaustauscherbetten weisen vorzugsweise eine Strömungsquerschnittsfläche  $F$  im Bereich von etwa  $0,01$  bis etwa  $50 \text{ m}^2$ , weiter bevorzugt von etwa  $0,1$  bis etwa  $10 \text{ m}^2$  und besonders bevorzugt von etwa  $0,2$  bis etwa  $4 \text{ m}^2$  auf.

- Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Vorrichtung 2 bis 200, weiter  
10 bevorzugt 2 bis 100, besonders bevorzugt 5 bis 50 in Reihe geschaltete Ionenaustauscherbetten auf.

- Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Vorrichtung, wie oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie 5 bis 50 in Reihe geschaltete  
15 Ionenaustauscherbetten aufweist, wobei jedes dieser Ionenaustauscherbetten eine Strömungsquerschnittsfläche im Bereich von  $0,2$  bis  $4 \text{ m}^2$  aufweist.

- Die Ionenaustauscherbetten können Festbetten oder Wirbelbetten aus Ionenaustauscherpartikeln sein. Bevorzugt werden Festbettschüttungen von  
20 Ionenaustauscherpartikeln eingesetzt. Als Ionenaustauscherpartikel werden vorzugsweise Kugeln mit einem Durchmesser im Bereich von  $0,01$  bis  $5 \text{ mm}$ , weiter bevorzugt von  $0,05$  bis  $3 \text{ mm}$  und besonders bevorzugt von  $0,1$  bis  $1 \text{ mm}$  eingesetzt.

- 25 Die Ionenaustauscherbetten sind vorzugsweise in räumlich voneinander getrennten Behältern angeordnet. Es ist aber auch möglich, eine gemeinsame Hülle für alle Ionenaustauscherbetten vorzusehen. Bevorzugt sind rohrförmige oder zylinderförmige Behälter. Die Ionenaustauscherbetten erstrecken sich bevorzugt über die gesamte Querschnittsfläche des Behälters, so daß die  
30 Strömungsquerschnittsfläche  $F$  des Ionenaustauscherbettes mit der Querschnittsfläche des Behälters übereinstimmt. Die Ionenaustauscherbetten



können in den Behältern beispielsweise als regellose Schüttung von Ionenaustauscherpartikeln angeordnet werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird ebenfalls ein Verfahren zur Entfernung von Salzen aus einer Wasserstoffperoxid-Lösung durch Ionenaustausch bereitgestellt. Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Wasserstoffperoxid-Lösung kontinuierlich durch eine wie oben beschriebene Vorrichtung geleitet wird.

10

Bevorzugt wird eine Ausführungsform des Verfahrens, bei welcher die Wasserstoffperoxid-Lösung nacheinander durch mindestens zwei Ionenaustauscherbetten geleitet wird, wobei die Ionenaustauscherbetten in Reihe geschaltet, räumlich voneinander getrennt sind und jeweils mindestens eine eigene Druckentlastungseinrichtungen aufweisen. Durch die Aufteilung der benötigten Mengen an Ionenaustauscher auf mehrere Ionenaustauscherbetten begrenzter Höhe wird das Gefahrenpotential bei einer einsetzenden  $H_2O_2$ -Zersetzung weiter minimiert.

Die Reaktionsbedingungen, bei denen die Wasserstoffperoxid-Lösung mittels Ionenaustausch behandelt wird, werden bevorzugt so gewählt, daß die erhaltene Wasserstoffperoxid-Lösung diejenige Menge an Salz enthält, die der gewünschten Spezifikation entspricht.

Die Einstellung der weiteren Parameter des erfindungsgemäßen Verfahrens, beispielsweise im Hinblick auf Temperatur, Druck oder Fließgeschwindigkeit liegt innerhalb des Erfahrungsbereichs des Fachmanns, wird aber bevorzugt so gewählt, daß eine möglichst geringe Zersetzung der Wasserstoffperoxid-Lösung stattfindet. Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei Normaldruck oder bei leichtem Unterdruck oder leichtem Überdruck, bevorzugt bis zu 3 bar, durchgeführt. Besonders bevorzugt ist die Verfahrensführung bei Normaldruck.

Die Temperatur der Wasserstoffperoxid-Lösung liegt bevorzugt im Bereich von 0 bis 50 °C und besonders bevorzugt von 5 bis 20 °C. Die Strömungsgeschwindigkeit der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung wird vorzugsweise so gewählt, daß die mittlere Verweilzeit in jedem der Ionenaustauscherbetten im Bereich von 5  
5 Minuten bis einer Stunde liegt.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Verweilzeit der Wasserstoffperoxid-Lösung in jedem Ionenaustauscherbett (I) im Bereich von 5  
10 Minuten bis 1 Stunde liegt.

Eine Wasserstoffperoxid-Lösung, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren und mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung behandelt wird, kann eine Wasserstoffperoxid-Konzentration im Bereich von 1 bis 75 Gew.-% aufweisen.  
15 Selbst hochkonzentrierte Wasserstoffperoxid-Lösungen mit einer Wasserstoffperoxid-Konzentration im Bereich von 40 bis 75 Gew.-% können mit der vorliegenden Erfindung mit einem hohen Maß an Sicherheit von Salzen befreit werden. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um wäßrige Wasserstoffperoxid-Lösungen.

20

Die gemäß der vorliegenden Erfindung behandelte Wasserstoffperoxid-Lösung, deren Salzkonzentration mit dem erfindungsgemäßen Verfahren in der erfindungsgemäßen Vorrichtung reduziert wurde, kann in vorteilhafter Weise zur Oxidation von organischen Verbindungen, z.B. zur Herstellung von  
25 Alkylenoxiden (Epoxiden) aus Olefinen, insbesondere zur Herstellung von Propylenoxid ausgehend von Propylen, verwendet werden.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung einer Wasserstoffperoxid-Lösung, deren Salzkonzentration in einem der oben  
30 beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren reduziert wurde, zur Oxidation einer organischen Verbindung.

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine Verwendung, wie oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Wasserstoffperoxid-Lösung zur Herstellung eines Alkylenoxids aus einem Olefin eingesetzt wird.

5

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß durch eine Reduzierung der Menge an gelösten Salzen in einer Wasserstoffperoxid-Lösung die Umsetzung einer organischen Verbindung, insbesondere eines Olefins zu einem Alkylenoxid, mit dieser Wasserstoffperoxid-Lösung mit höherer Selektivität stattfindet als es mit  
10 Wasserstoffperoxid-Lösungen des Standes der Technik der Fall ist. Insbesondere gilt dies bei Verwendung eines Katalysators, der als Aktivmetall ein Nebengruppenmetall enthält. Die Umsetzung der organischen Verbindung kann mit hoher Selektivität ohne jegliche Vorbehandlung des Katalysators oder Zusätzen zum Reaktionsgemisch durchgeführt werden, wenn die Menge an  
15 gelösten Salzen in der Wasserstoffperoxid-Lösung reduziert wird. In diesem Zusammenhang wird auf die DE-A 199 26 725.1 verwiesen, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme vollständig in die vorliegende Anmeldung einbezogen wird.

20 Die erfindungsgemäß behandelte Wasserstoffperoxid-Lösung, die zur Umsetzung einer organischen Verbindung, insbesondere eines Olefins zu einem Alkylenoxid, verwendet werden kann, weist vorzugsweise eine Konzentration an gelösten Anionen oder Kationen nach der Behandlung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren von jeweils kleiner als 100 ppm, besonders  
25 bevorzugt von maximal 60 ppm Phosphat, 30 ppm Nitrat, 30 ppm Natriumionen und 5 ppm Kaliumionen auf. Bevorzugt wird für die Umsetzung der organischen Verbindungen eine wäßrige Wasserstoffperoxid-Lösung eingesetzt.

Die Wasserstoffperoxid-Konzentration der bevorzugt eingesetzten wäßrigen  
30 Wasserstoffperoxid-Lösung liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 70 Gew.-%

%, weiter bevorzugt im Bereich von 5 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 50 Gew.-%.

Unter den Reaktionen, die unter Verwendung der erfindungsgemäß behandelten Wasserstoffperoxid-Lösung vorteilhaft durchgeführt werden können, seien beispielhaft die folgenden genannt: die Epoxidation von Olefinen wie z.B. die Herstellung von Propylenoxid aus Propen und  $H_2O_2$ ; Hydroxylierungen wie z.B. die Hydroxylierung mono-, bi- oder polycyclischer Aromaten zu mono-, di- oder höher substituierten Hydroxyaromaten, beispielsweise die Umsetzung von Phenol und  $H_2O_2$  zu Hydrochinon; die Oximbildung aus Ketonen unter Anwesenheit von  $H_2O_2$  und Ammoniak (Ammonoximierung), beispielsweise die Herstellung von Cyclohexanonoxim aus Cyclohexanon; die Baeyer-Villiger-Oxidation.

Das eingesetzte Olefin kann eine beliebige organische Verbindung sein, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthält. Sie kann aliphatischer, aromatischer oder cycloaliphatischer Natur sein, sie kann aus einer linearen oder einer verzweigten Struktur bestehen. Vorzugsweise enthält das Olefin 2 bis 30 C-Atome. Es kann mehr als eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung vorhanden sein, so etwa in Dienen oder Trienen. Das Olefin kann zusätzliche funktionelle Gruppen wie Halogenatome, Carboxylgruppen, Carbon-esterfunktionen, Hydroxylgruppen, Etherbrücken, Sulfidbrücken, Carbonylfunktionen, Cyanogruppen oder Nitrogruppen enthalten.

Als Beispiele für solche organischen Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung seien folgende Alkene genannt:

Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, Butadien, Pentene, Piperylen, Hexene, Hexadiene, Heptene, Octene, Diisobuten, Trimethylpenten, Nonene, Decen, Undecene, Dodecene, Tridecene, Tetra- bis Eicosene, Tri- und Tetrapropen, Polybutadiene, Polyisobutene, Isoprene, Terpene, Geraniol, Linalool, Linalylacetat, Methylencyclopropan, Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Cyclohepten,

Vinylcyclohexan, Vinyloxiran, Vinylcyclohexen, Styrol, Cycloocten, Cyclooctadien, Vinylnorbornen, Inden, Tetrahydroinden, Methylstyrol, Dicyclopentadien, Divinylbenzol, Cyclododecen, Cyclododecatrien, Stilben, Diphenylbutadien, Vitamin A, Betacarotin, Vinylidenfluorid, Allylhalogenide, Crotylchlorid, 5 Methallylchlorid, Dichlorbuten, Allylalkohol, Methallylalkohol, Butenole, Butendiole, Cyclopentendiole, Pentenole, Octadienole, Tridecenole, ungesättigte Steroide, Ethoxyethen, Isoeugenol, Anethol, ungesättigte Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Vinylessigsäure, ungesättigte Fettsäuren, wie z.B. Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure oder natürlich 10 vorkommende Fette und Öle.

Auch Mischungen der genannten Olefine können in vorteilhafter Weise mit der erfindungsgemäß behandelten Wasserstoffperoxid-Lösung epoxidiert werden. Besonders vorteilhaft können Alkene verwendet werden, die 2 bis 8 15 Kohlenstoffatome enthalten, wie Ethen, Propen, und Buten. Insbesondere eignet sich die erfindungsgemäß behandelte Wasserstoffperoxid-Lösung zur Epoxidierung von Propen zu Propylenoxid.

Zur Umsetzung der organischen Verbindungen mit der erfindungsgemäß 20 behandelten Wasserstoffperoxid-Lösung können prinzipiell alle heterogenen Katalysatoren eingesetzt werden, die für die Umsetzung einer organischen Verbindung mit einer Wasserstoffperoxid-Lösung geeignet sind.

Bevorzugt werden dabei Katalysatoren verwendet, die ein poröses oxidisches 25 Material wie beispielsweise einen Zeolith umfassen. Vorzugsweise werden Katalysatoren eingesetzt, die als poröses oxidisches Material einen Titan-, Vanadium-, Chrom-, Niob- oder Zirkoniumhaltigen Zeolith umfassen.

Zeolithe sind bekanntermaßen kristalline Alumosilicate mit geordneten Kanal- 30 und Käfigstrukturen, deren Porenöffnungen im Bereich von Mikroporen kleiner 0,9 nm liegen. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus  $\text{SiO}_4^-$  und  $\text{AlO}_4^-$  -

Tetraedern, die über die gemeinsamen Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht der bekannten Strukturen findet sich beispielsweise bei M. W. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher „Atlas of Zeolite Structure Types“ 4. Auflage, Elsevier, London, 1996.

5

Zum Ausgleich der negativen Elektrovalenz, die durch den Einbau von Al(III) in das Si(IV)-Silicatgitter entsteht, findet man bei Zeolithen austauschfähige Kationen, insbesondere kann es sich dabei je nach Herstellverfahren um Kationen des Natriums, Kaliums, Lithiums oder Cäsiums handeln. Ersetzt man diese  
10 Kationen gegen Protonen, beispielsweise durch einen Ionenaustausch, so enthält man die entsprechend aziden Festkörper mit Zeolithstruktur, die sogenannte H-Form.

Es sind nun auch Zeolithe bekannt, die kein Aluminium enthalten und bei denen im  
15 Silikatgitter an Stelle des Si(IV) teilweise Titan als Ti(IV) steht. Diese Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu Ihrer Herstellung sind beispielsweise in der EP-A 0 311 983 oder EP-A 405 978 beschrieben. Außer Silicium und Titan können solche Materialien auch zusätzliche Elemente wie z. B. Aluminium, Zirkonium, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Gallium,  
20 Bor oder geringe Menge an Fluor enthalten. In den Zeolith-Katalysatoren kann das Titan des Zeoliths teilweise oder vollständig durch Vanadium, Zirkonium, Chrom oder Niob oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium, Zirkonium, Chrom oder Niob zur Summe aus Silicium und Titan und/oder Vanadium und/oder Zirkonium, und/oder Chrom  
25 und/oder Niob liegt in der Regel im Bereich von 0,01 : 1 bis 0,1 : 1.

Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich über eine Gerüstschwingungsbande im Infrarotbereich (IR) bei etwa  $960\text{ cm}^{-1}$   
30 identifiziert werden können.

Vorzugsweise werden Ti-, Ge-, Te-, Ta-, V-, Cr-, Nb-, Zr-Zeolithe und insbesondere Ti-Zeolithe, eingesetzt.

5 Dabei sind im einzelnen Ti-, Ge-, Te-, Ta-, V-, Cr-, Nb- oder Zr-Zeolithe des Strukturtyps MWW, MTN, RTH, FAU, LTA, BEA, MOR, TON, MTW, FER, MFI, MEL, CHA, ERI, RHO, GIS, BOG, NON, EMT, HEU, KFI, TAU, DDR, MTT, RUT, LTL, MAZ, GME, NES, OFF, SGT, EUO, MFS, MCM-22, MTF-,  
10 davon, wobei wiederum die mit MFI-Struktur, BEA-Struktur, MEL-Struktur, ITQ-4 bzw. MFI/MEL-Mischstruktur als besonders bevorzugt anzusehen sind. Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in der oben erwähnten Literaturstelle von W. M. Meier et al. beschrieben.

15 Als besonders bevorzugte Katalysatoren sind im einzelnen die Ti-enthaltenden Zeolith-Katalysatoren, die im allgemeinen als "TS-1", "TS-2", "TS-3", „ZSM-48“ und „ZSM-12“, jeweils mit Ti, TTM-1, Ti-RUT, Ti-MCM-35, titanhaltige Zeolithe des Typs „UTD-1“, „CIT-5“ und „SSZ-24“ sowie Ti-Zeolithe mit einer zu Zeolith-beta-isomorphen Gerüststruktur zu nennen.

20

Zum Beispiel werden Titanzeolithe eingesetzt, wie sie beispielsweise aus der US 3,329,481 bekannt sind. Bei derartigen Titanzeolithen wird ein Teil des ursprünglich im Silicatgitter vorhandenem Si(IV) durch Titan als Ti(IV) ersetzt. Weitere Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur MFI-Typ  
25 sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind u.a. in der US 4,410,501, EP-A 0 311 983, US 4,666,692, DE-A 3 047 798 oder in der BE 1 001 038 beschrieben, deren diesbezüglicher Inhalt vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen wird. Weitere gut einsetzbare titanhaltige Zeolithe, die eine von der MFI-Struktur verschiedene Struktur aufweisen, sind beispielsweise  
30 in der EP-A 0 405 978 beschrieben. Außer Silicium und Titan können derartige

Zeolithe auch zusätzliche Elemente wie Aluminium (beschrieben u.a. in der DE-A 31 41 283), Gallium (EP-A 0 266 825), Bor (US 4,666,692) oder geringe Mengen an Fluor (EP-A 0 292 363) enthalten. Bezüglich der dort beschriebenen Zeolithe wird auch der Inhalt der vorstehend beschriebenen Druckschriften vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen.

Weitere zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einer erfindungsgemäß behandelten Wasserstoffperoxid-Lösung verwendbare Zeolith-Katalysatoren sind u. a. in US-A 5,430,000 und WO 94/29408 beschrieben, deren diesbezüglicher Inhalt unter Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung einbezogen wird.

Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48, ZSM-12, Ferrierit oder  $\beta$ -Zeolith und des Mordenits zu nennen.

Ferner lassen sich folgende Zeolith-Katalysatoren verwenden:

Katalysatoren mit Zeolith-Struktur, wie sie in der DE-A 196 23 611.8 beschrieben sind, die hiermit bzgl. der darin beschriebenen Katalysatoren vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird.

20

Dabei handelt es sich um Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolith-Struktur, wobei bzgl. der Zeolith-Struktur auf die vorstehend als bevorzugt angegebenen Strukturen verwiesen wird. Diese Katalysatoren sind dadurch gekennzeichnet, daß sie, wie in obiger Anmeldung detailliert beschrieben, durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt werden.

25

Ferner können Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolith-Struktur mit einem Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-% an einem



oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber, die ebenfalls dadurch gekennzeichnet sind, daß sie durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden sind, verwendet werden. Derartige Katalysatoren sind in der DE-A 196 23 609.6 beschrieben, die hiermit bzgl. der darin beschriebenen Katalysatoren vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird.

Bezüglich der verfestigenden Formgebungsprozesse, der Bindemittel sowie der Hilfsmittel und der Struktur der Oxidationskatalysatoren wird auf die DE-A 196 23 611.8 Bezug genommen.

Der in der DE-A 196 23 609.6 beschriebene Oxidationskatalysator weist einen Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 15 Gew.-%, vor allem 0,1 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge der Titan- oder Vanadium-Zeolithe, der genannten Edelmetallen auf. Hierbei wird Palladium besonders bevorzugt. Die Edelmetalle können auf den Katalysator in Form geeigneter Edelmetallkomponenten, beispielsweise in Form von wasserlöslichen Salzen, vor, während oder im Anschluß an den verfestigenden Formgebungsschritt aufgebracht werden.

20

Ferner können die folgenden Katalysatoren verwendet werden:

Ein mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltenden Formkörper, der erhältlich ist durch ein Verfahren, das die folgenden Stufen umfaßt:

- 25 (I) Versetzen eines Gemischs enthaltend ein poröses oxidisches Material oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon mit einer Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser, und

(II) Kneten, Verformen, Trocknen und Calcinieren des gemäß Stufe (I) versetzten Gemischs.

Details bezüglich dieses Katalysators sind der DE-A 197 23 751.7 zu entnehmen, die hiermit durch Bezugnahme vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird.

Ferner können erfindungsgemäß Siliciumdioxid enthaltende Feststoffe, herstellbar durch ein Verfahren, das die folgende Stufe (A) umfaßt:

10 (A) Inkontaktbringen mindestens eines Vorläufers von Siliciumdioxid mit mindestens einem Strukturbildner in einem flüssigen Medium, dadurch gekennzeichnet, daß der Strukturbildner ein Polyethylenimin oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist, eingesetzt werden.

15

Details bezüglich dieses Feststoffs sind der DE-A 197 32 865.2, deren diesbezüglicher Kontext vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird, zu entnehmen.

20 Weitere gut einsetzbare Katalysatoren stellen Formkörper dar, die einen inerten Träger und darauf aufgebracht mindestens ein Silicat, vorzugsweise ein kristallines Silicat, umfassen, erhältlich durch Aufbringen eines Gemischs enthaltend mindestens ein Silicat und mindestens einen Metallsäureester oder ein Hydrolysat davon oder eine Kombination aus Metallsäureester und Hydrolysat  
25 davon auf den inerten Träger, wie sie in der DE-A 197 54 924.1 beschrieben sind, wobei der diesbezügliche Inhalt dieser Anmeldung ebenfalls durch Bezugnahme in die vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird.

Ferner können Formkörper, umfassend mindestens ein Silicat und mindestens ein  
30 Metalloxid, herstellbar durch ein Verfahren, das die folgende Stufe (i) umfaßt:

- (i) Vermischen des mindestens einen Silicats mit mindestens einem Metalloxidsol, das einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist, wie sie in der DE-A 198 15 879.3 beschrieben sind,  
5 verwendet werden.

Der diesbezügliche Inhalt dieser Anmeldung wird ebenfalls durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen.

- 10 Ferner lassen sich erfindungsgemäß Titansilicalite mit RUT-Struktur, herstellbar durch ein Verfahren, das die Schritte (a) und (b) umfaßt:

- (a) Herstellen einer Mischung aus mindestens einer  $\text{SiO}_2$ -Quelle und mindestens einer Titan-Quelle;  
(b) Kristallisation der Mischung aus (a) in einem Druckbehälter unter Zugabe  
15 mindestens einer Schablonenverbindung, wobei eine Suspension erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Schablonenverbindung Amine oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, die zur Stabilisierung von Käfigen der Silicatstruktur  $[4^45^46^2]$  und  $[4^45^66^58^1]$  geeignet sind,  
verwendet werden.

20

Details bezüglich dieser Katalysatoren lassen sich der DE-A 198 39 792.5 entnehmen.

- Darüber hinaus lassen sich die in der DE-A 198 47 630.2 beschriebenen  
25 Siliciumdioxide mit Meso- und Mikroporen verwenden, die vorzugsweise ein oder mehrere der folgenden Merkmale (x) bis (z) aufweisen:

- (x) Eine Summe der spezifischen Oberflächen der Meso- und Mikroporen von mindestens  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  
(y) eine Summe der Porenvolumen der Meso- und Mikroporen von  
30 mindestens  $0,2 \text{ ml/g}$ ;

- (z) ein Maximum der Porendurchmesserverteilung der Mesoporen bei mindestens 3 nm.

Weitere Details bezüglich dieser Katalysatoren lassen sich der oben erwähnten  
5 Anmeldung entnehmen, deren diesbezüglicher Kontext vollumfänglich durch Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung aufgenommen wird.

Die Umsetzung der organischen Verbindung mit der erfindungsgemäß behandelten Wasserstoffperoxid-Lösung kann prinzipiell mit allen üblichen  
10 Umsetzungsfahrweisen und in allen üblichen Reaktortypen durchgeführt werden, beispielsweise in Suspensionsfahrweise oder in einer Festbettanordnung. Man kann kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeiten. Vorzugsweise wird die Umsetzung jedoch in einer Festbettapparatur durchgeführt. Ein Druck von 1 bis 100 bar ist hierbei bevorzugt. Die Umsetzung kann mit Lösungsmitteln wie  
15 Wasser, Alkoholen, z.B. Methanol, Ethanol, iso-Propanol oder tert.-Butanol, oder Mischungen hiervon durchgeführt werden. Bevorzugt werden als Lösungsmittel Mischungen aus Methanol und Wasser, besonders bevorzugt wird Methanol eingesetzt. Die Umsetzung kann bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100 °C, bevorzugt von 20 bis 90°C und besonders bevorzugt von 25 bis 60°C  
20 durchgeführt werden.

Für vorstehend beschriebene Umsetzung einer organischen Verbindung kann eine fertige, kommerziell erhältliche H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung eingesetzt werden, deren Salzgehalt gemäß der vorliegenden Erfindung reduziert wurde.

25

Es besteht außerdem die Möglichkeit, das erfindungsgemäße Verfahren in ein herkömmliches Anthrachinonverfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid zu integrieren, um eine Wasserstoffperoxid-Lösung mit reduziertem Salzgehalt zu erhalten. Das Anthrachinonverfahren, mittels dessen praktisch die gesamte Menge  
30 des weltweit produzierten Wasserstoffperoxids (> 2 Mio. t/a) hergestellt wird, beruht auf der katalytischen Hydrierung einer Anthrachinon-Verbindung zur

entsprechenden Anthrahydrochinon-Verbindung, nachfolgender Umsetzung derselben mit Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoffperoxid und anschließender Abtrennung des gebildeten Wasserstoffperoxids durch Extraktion mit Wasser. Dabei werden die verwendeten Anthrachinon-Verbindungen in der Regel in einem Gemisch mehrerer organischer Lösungsmittel gelöst. Die resultierende Lösung wird als Arbeitslösung bezeichnet. Diese Arbeitslösung wird beim Anthrachinon-Verfahren in der Regel kontinuierlich durch die oben beschriebenen Stufen des Verfahrens geführt, wobei nach Bildung des Wasserstoffperoxids dieses mit Wasser von der Arbeitslösung extrahiert wird. Der Katalysezyklus wird durch erneute Hydrierung der rückgebildeten Anthrachinon-Verbindung geschlossen. Das Wasser, welches nach der Extraktion das Wasserstoffperoxid in Lösung erhält, kann dann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bzw. der erfindungsgemäßen Vorrichtung behandelt werden und damit der Salzgehalt auf ein gewünschtes Maß gesenkt.

15

Das zur Extraktion verwendete Wasser weist hierbei schon vor der Extraktion vorzugsweise einen Phosphat-, Nitrat- und Natriumionengehalt auf, der eine unter sicherheitstechnischen Aspekten unbedenkliche Extraktion gewährleistet, d.h. in der Regel jeweils etwa 100 ppm bis maximal etwa 5000 ppm.

20

Einen Überblick über das Anthrachinon-Verfahren gibt Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Bd. A13, S. 447-456.

Die vorliegende Erfindung weist zahlreiche Vorteile auf. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Vorrichtung bzw. des erfindungsgemäßen Verfahrens können Wasserstoffperoxid-Lösungen durch Ionenaustausch nahezu vollständig und in kontinuierlicher Fahrweise von Salzen befreit werden. Eine einsetzende  $H_2O_2$ -Zersetzung, die mit einer starken Gasentwicklung verbunden ist, stellt selbst bei stark konzentrierten Wasserstoffperoxid-Lösungen kein Gefahrenpotential dar. Entstehende Gase können das Ionenaustauscherbett schnell verlassen, so daß sich

in dem Ionenaustauscherbett kein Druck aufbauen kann, der zum Zerbersten der Vorrichtung führen kann. Die vorliegende Erfindung bietet die Möglichkeit Wasserstoffperoxid-Lösungen beispielsweise direkt nach ihrer Herstellung im Herstellerbetrieb in großtechnischem Maßstab von Salzen zu befreien. Dies ist  
5 dadurch möglich, daß es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren um ein kontinuierliches Verfahren handelt, das ein hohes Maß an Sicherheit bietet. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bzw. der erfindungsgemäßen Vorrichtung können pro Zeiteinheit große Mengen an Wasserstoffperoxid-Lösungen aufbereitet werden.

10

Die vorliegende Erfindung wird nun anhand der beiliegenden Zeichnungen, der nachfolgenden, darauf bezogenen Beschreibung sowie Beispiel und Vergleichsbeispiel näher erläutert.

15 Die Zeichnungen zeigen in

Fig. 1 in schematischer Darstellung eine erste bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, in

20 Fig. 2 in schematischer Zeichnung eine zweite bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, und in

Fig. 3 in schematischer Zeichnung eine dritte bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

25

**Figur 1** zeigt in schematischer Darstellung eine erste bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Entfernung von Salzen aus Wasserstoffperoxid-Lösungen durch Ionenaustausch weist eine Anzahl N von Behältern B auf. Die Behälter B sind in  
30 Reihe bzw. Kaskade geschaltet. In jedem der Behälter B ist ein Ionenaustauscherbett I angeordnet. Es handelt sich hierbei um ein Festbett von

partikelförmigem Ionenaustauschermaterial. Die Behälter B weisen einen kreisförmigen Strömungsquerschnitt auf. Die Ionenaustauscherbetten I besitzen eine Strömungsquerschnittsfläche F und eine Höhe H. Die Strömungsquerschnittsfläche F ist bezogen auf den leeren Strömungsquerschnitt. Die Strömungsquerschnittsfläche F stimmt demgemäß mit der Querschnittsfläche der Behälter B überein. Der erste Behälter in der Kaskade von Behältern B ist mit  $B_1$ , der letzte Behälter mit der Bezugsziffer  $B_N$  bezeichnet. Jeder Behälter B weist eine Druckentlastungseinrichtung D, beispielsweise in Form eines Sicherheitsventils, einer Berstscheibe oder einer einfachen Druckentlastungsöffnung auf.

10

Die zu behandelnde Wasserstoffperoxid-Lösung wird entlang der Leitung 1 von oben in den Behälter  $B_1$  eingespeist. Die in dem ersten Ionenaustauscherbett  $I_1$  behandelte Wasserstoffperoxid-Lösung verläßt den Behälter  $B_1$  unterhalb des Behälters  $B_1$  durch die Leitung 2. Die Leitung 2 verbindet das untere Ende des Behälters  $B_1$  mit dem oberen Ende des darauffolgenden, zweiten Behälters B. Über dieser Leitung wird die in dem Behälter  $B_1$  mit dem Ionenaustauscherbett  $I_1$  behandelte Wasserstoffperoxid-Lösung von oben in den zweiten Behälter B eingespeist. In der Zeichnung soll mit der runden Klammer mit dem Index N-2 angedeutet werden, daß weitere Behälter mit weiteren Ionenaustauscherbetten in dieser Kaskade angeordnet sein können. Die Einspeisung der zu behandelnden Lösung erfolgt bei allen Behältern B in der vorstehend beschriebenen Weise, nämlich der Zuführung der zu behandelnden Wasserstoffperoxid-Lösung von oben in den Behälter B und der Abführung der behandelten Wasserstoffperoxid-Lösung am unteren Ende der jeweiligen Behälter B bzw. der jeweiligen Ionenaustauscherbetten I. Auch in dem letzten Behälter  $B_N$  wird die Wasserstoffperoxid-Lösung von oben in den Behälter eingeleitet und die fertige Wasserstoffperoxid-Lösung am unteren Ende durch die Leitung N+1 abgeführt.

Die Höhe H des Ionenaustauscherbettes ist kleiner oder gleich  $2,5 \cdot F^{1/2}$ , wobei F die Strömungsquerschnittsfläche des Ionenaustauscherbettes darstellt. Bei einem

30

kreisrunden Querschnitt des Ionenaustauscherbettes berechnet sich die Strömungsquerschnittsfläche F gemäß folgender Formel:

$$F = \pi \cdot r^2 = (\pi/4) \cdot d^2$$

5

wobei r dem Radius des Ionenaustauscherbettes entspricht und d dem Durchmesser. Bevorzugt ist die Höhe H des Ionenaustauscherbettes kleiner oder gleich  $1,5 \cdot F^{1/2}$

- 10 **Figur 2** zeigt eine zweite bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Gleiche Bezugsziffern in den Figuren 2 und 1 bezeichnen gleiche Teile. Es wird insofern auf die Ausführungen zu Figur 1 verwiesen. Figur 2 zeigt im Gegensatz zu Figur 1 eine Ausführungsform, bei welcher die Behälter B zur Druckentlastung nach oben offen gehalten sind und die Wasserstoffperoxid-
- 15 Lösung jeweils von unten in die Behälter B eingespeist wird. Durch einen seitlichen Überlauf an jedem Behälter B verläßt die in den Behältern behandelte Wasserstoffperoxid-Lösung die Behälter und wird jeweils dem nachfolgenden Behälter an seinem unteren Ende zugeführt. Der seitliche Überlauf ist derart gestaltet, daß die Wasserstoffperoxid-Lösung jeweils mit der gesamten
- 20 Ionenaustauscherfläche der Ionenaustauscherbetten in Kontakt steht. Der Überlauf befindet sich demgemäß oberhalb des oberen Endes der Ionenaustauscherbetten. Die von Salzfrachten zu befreiende Wasserstoffperoxid-Lösung wird mittels Leitung 1 von unten in den Behälter B<sub>1</sub> eingeleitet, in welchem das Ionenaustauscherbett I<sub>1</sub> angeordnet ist. Die in dem Ionenaustauscherbett I<sub>1</sub>
- 25 behandelte Lösung verläßt den Behälter B<sub>1</sub> über den Überlauf des Behälters B<sub>1</sub> und wird mittels einer Leitung 2 in den nachfolgenden Behälter B von unten eingespeist. Die in dem zweiten Behälter behandelte Lösung kann weiter in einem dritten, vierten usw. Behälter behandelt werden. Den letzten Behälter B<sub>N</sub> verläßt die fertig behandelte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung über den Überlauf des Behälters B<sub>N</sub> und wird
- 30 über Leitung N+1 abgeführt.



Die **Figur 3** zeigt eine dritte bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, bei welcher die Behälter B wie bei der Ausführungsform von Figur 2 nach oben offen sind. Gleiche Bezugsziffern in den Figuren 3, 2 und 1 bezeichnen die gleichen Teile; es wird insofern auf die Ausführungen zu den Figuren 1 und 2 verwiesen. Im Gegensatz zu Figur 2 wird bei der Ausführungsform gemäß Figur 3 die zu behandelnde Lösung den einzelnen Behältern B nicht von unten, sondern von oben zugeführt. Die behandelte Wasserstoffperoxid-Lösung verläßt die Behälter B wiederum wie in Figur 2 über einen seitlichen Überlauf. In den Behältern B sind die Ionenaustauscherbetten I angeordnet. Die Behälter B weisen darüber hinaus einen seitlich angebrachten Siphon und ein Wehr auf.

Die zu behandelnde Wasserstoffperoxid-Lösung wird von oben in den Behälter B<sub>1</sub> eingespeist und durchströmt das Ionenaustauscherbett I<sub>1</sub> von oben nach unten. Am unteren Ende des Behälters B<sub>1</sub> erfährt die Wasserstoffperoxid-Lösung eine Richtungsänderung um 180° und durchströmt den seitlichen Siphon von unten nach oben und verläßt den Behälter B<sub>1</sub> über den Überlauf. Eine Leitung 2 führt die in dem Behälter B<sub>1</sub> behandelte Lösung dem zweiten Behälter B<sub>2</sub> über die Leitung 2 zu. Wiederum wird die Wasserstoffperoxid-Lösung von oben auf das Ionenaustauscherbett I<sub>2</sub> aufgegeben durchströmt dieses von oben nach unten und verläßt den Behälter B<sub>2</sub> über den seitlichen Siphon und den Überlauf. Es können weitere Behandlungsschritte in einem dritten, vierten usw. Behälter erfolgen. Die fertig behandelte Wasserstoffperoxid-Lösung verläßt den letzten Behälter B<sub>N</sub> über die Leitung N+1.

Die vorliegende Erfindung ist nicht auf die vorstehend beschriebenen Ausführungsformen beschränkt. Vielmehr sind weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung denkbar, insbesondere auch Ausführungsformen, die aus einer Kombination der vorstehend beschriebenen Ausführungsformen bestehen; dies gilt insbesondere für die in den Fig. 1 bis 3 dargestellten Ausführungsformen.

einer Kombination der vorstehend beschriebenen Ausführungsformen bestehen; dies gilt insbesondere für die in den Fig. 1 bis 3 dargestellten Ausführungsformen.

### Beispiele

5

Die Vergleichsbeispiele 1 und 2 verdeutlichen die Gefahren bei der Handhabung von Gemischen aus Wasserstoffperoxid und basischen Ionentauschern.

**Vergleichsbeispiel 1:** Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Anwesenheit von Lewatit® MP62 in einem geschlossenen adiabatischen Autoklaven

10

In einem dünnwandigen Glasgefäß (Volumen= 105 ml, mit Magnetrührer, Innentemperaturmessung, Zulaufventil und Berstscheibe) wurden 12,3 g (ca. 20 ml) eines frisch regenerierten und mit Wasser gewaschenen Ionentauschers Lewatit® MP62 eingefüllt. Das Glasgefäß wurde in einem größeren Autoklaven mit automatischer Druck- und Temperatur-Nachführung plaziert. Bei Raumtemperatur wurde solange gerührt, bis sich alle Temperaturen im Gleichgewicht befanden. Die Drucknachführung verhinderte eine Zerstörung des Glasgefäßes. Die Temperaturnachführung sollte die Wärmeverluste minimieren und einen möglichst adiabatischen Betrieb gewährleisten.

20

Nach einer Zeit  $t = 25,5$  min wurden dann durch das Zulaufventil 48 g einer kommerziellen 40 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung schnell zugegeben. Die Ergebnisse sind in **Figur 4** gezeigt. In Figur 4 bezeichnen

25

- 1) den Zeitpunkt der Zugabe,
- 2) den Zeitpunkt der Notentlastung,
- die Produkttemperatur,
- die Gefäßtemperatur,
- den Druck,

30

- T die Temperatur in °C,
- t die Zeit in min,
- p den Druck in bar abs..

Die Temperatur und der Druck stiegen zunächst nur langsam an. Nach einer Induktionszeit von ca. 10 min jedoch fand eine nicht beherrschbare thermische Explosion mit einem sehr schnellen Anstieg von Druck und Temperatur statt, die  
5 zum Ansprechen der Berstscheibe führte.

**Vergleichsbeispiel 2:** Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Anwesenheit von Lewatit<sup>®</sup> MP62  
in einer lange Kolonne (Verhältnis Länge L zu  
10 Durchmesser D = 36)

In einer druckfesten, für maximal 3 bar zugelassenen Glassäule mit einem Durchmesser von 24 mm und einer Länge von 870 mm und mit Doppelmantel und nach oben zur Atmosphäre hin offenem Überlauf wurden 230 ml des frisch  
15 regenerierten, schwach basischen Ionentauschers Lewatit<sup>®</sup> MP62 eingefüllt und zunächst mit vollentsalztem Wasser (ca. 2000 ml, ca. 2 Bettvolumen/h) gewaschen.

Der Mantelraum wurde dann an den Kühlkreislauf eines Thermostaten  
20 angeschlossen und die Kolonne auf ca. 10 °C thermostatisiert. Von unten wurden dann durch die Kolonne 400 g/h einer 40 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung zudosiert und die Dosierung zwei Tage fortgesetzt. Im Mittel konnten 97 % der in der Wasserstoffperoxid-Lösung vorhandenen Anionen (hauptsächlich Phosphat und Nitrat) entfernt werden. Die Konzentration der Kationen blieb  
25 erwartungsgemäß konstant. Die Wasserstoffperoxid-Zersetzung blieb unterhalb der Nachweisgrenze. Die Bestimmung der Wasserstoffperoxid-Konzentration erfolgte durch Titration mit Permanganat-Lösung im Zulauf und Ablauf.

Um das Verhalten der Kolonne im Falle einer Fehlfunktion zu überprüfen, wurden der Zulauf und die Kühlung abgeschaltet. Nach einer Induktionszeit von ca. 1 Stunde führte eine explosive Zersetzung des Wasserstoffperoxids in der unteren Hälfte der Säule zu einem Zerbersten derselben, und dies, obwohl die Kolonne  
5 nach oben offen war und somit der gesamte Querschnitt zur Entlastung zur Verfügung stand.

**Beispiel 1:** Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Anwesenheit von Lewatit® MP62 in einem  
10 erfindungsgemäßen Behälter

Für den Versuch wurde ein zylindrischer, nach oben offener Glasbehälter (Höhe = 15,5 cm, Strömungsquerschnittsfläche =  $62 \text{ cm}^2$ ) mit Doppelmantel und Bodenablauf über einen belüfteten Siphon mit einem Ausgang, 120 mm oberhalb des  
15 Behälterbodens, verwendet, wie in **Figur 5** schematisch gezeigt. In **Figur 5** bezeichnen

- 3) den Wasserstoffperoxid-Eingang,
- 4) den Wasserstoffperoxid-Überlauf,
- 5) den Kühlmittel-Eingang,
- 20 6) den Kühlmittel-Ausgang,
- 7) das Ionentauscher-Bett,
- 8) die Entlüftung,
- 9) das Bodennetz und
- 10) das Abdeckungsnetz.

Zur Halterung des Ionentauscherbettes 7) wurde am Boden ein fest und etwas schräg montiertes Netz aus Metall 9) und ein auf dem Ionentauscherbett locker aufliegendes Kunststoffnetz 10) verwendet. Der Behälter wurde mit  
5   vorkonditioniertem Ionentauscher Lewatit® MP62 bis auf eine Höhe von 10 cm gefüllt (zur Vorkonditionierung des Ionentauschers wurde dieser 24 Stunden mit einer 30 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit 5 %iger Natronlauge regeneriert und mit entsalztem Wasser laugenfrei gewaschen) und mit Wasser überdeckt. Das Verhältnis  $H : F^{1/2}$  des Ionentauscherbettes beträgt ca. 1.13.

10

Der Mantelraum wurde an den Kühlkreislauf eines Thermostaten angeschlossen und der Behälter auf ca. 10 °C thermostatisiert. Von oben wurden dann durch die Ionentauscherschüttung 400 g/h einer auf 10 °C vorgekühlten, 40 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung zudosiert und die Dosierung vier Stunden fortgesetzt. Nach  
15   dieser Zeit war das Wasser vollständig durch Wasserstoffperoxid verdrängt. In der ablaufenden Wasserstoffperoxid-Lösung waren 85 % der im Zulauf vorhandenen Anionen (hauptsächlich Phosphat und Nitrat) entfernt worden. Die Konzentration der Kationen blieb erwartungsgemäß konstant. Die Wasserstoffperoxid-Zersetzung blieb unterhalb der Nachweisgrenze. Die Bestimmung der  
20   Wasserstoffperoxid-Konzentration erfolgte durch Titration mit Permanganat-Lösung im Zulauf und Ablauf.

Um das Verhalten des Behälters im Falle einer Fehlfunktion zu überprüfen, wurden Zulauf und Kühlung abgeschaltet. Nach einer Induktionszeit von ca. 90  
25   min setzte eine merkliche Zersetzung des Wasserstoffperoxids ein. Es fand zwar eine heftige Entwicklung von Sauerstoff und Wasserdampf statt, diese konnten aber ungehindert entweichen, und es kam weder zu einer Explosion noch zu einer Beschädigung des Apparates.

**Vergleichsbeispiel 3:** Epoxidation von Propen mit unbehandelter  $\text{H}_2\text{O}_2$ 

Durch einen Rohrreaktor mit ca. 50 ml Reaktionsvolumen, gefüllt mit 20 g verstrangtem TS-1-Katalysator (hergestellt gemäß WO 97/47386), wurden Flüsse von 8,3 g/h Wasserstoffperoxid (ca. 40 Gew.%, unbehandelt), 49 g/h Methanol und 7,8 g/h Propylen bei 40 °C Reaktionstemperatur und 20 bar Reaktionsdruck geleitet. Nach Verlassen des Reaktors wurde die Reaktionsmischung in einen Sambah-Verdampfer gegen Atmosphärendruck entspannt. Die abgetrennten Leichtsieder wurden online in einem Gaschromatographen analysiert. Der flüssige Reaktionsaustrag wurde gesammelt, gewogen und ebenfalls gaschromatographisch analysiert.

Der erreichte Wasserstoffperoxid-Umsatz betrug 98,4 %. Die PO-Selektivität bezüglich Wasserstoffperoxid betrug 80,3 %.

15

**Beispiel 2:** Epoxidation von Propen mit erfindungsgemäß behandelter  $\text{H}_2\text{O}_2$ 

Durch einen Rohrreaktor mit ca. 50 ml Reaktionsvolumen, gefüllt mit 16 g verstrangtem TS-1-Katalysator (hergestellt nach WO 97/47386), wurden Flüsse von 8,7 g/h Wasserstoffperoxid (ca. 40 Gew.%), 48,8 g/h Methanol und 8,3 g/h Propylen bei 40 °C Reaktionstemperatur und 20 bar Reaktionsdruck geleitet, wobei die Phosphat- und Nitrat-Konzentration des  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Vorbehandlung mit dem Ionentauscher Lewatit® MP62 auf ca. 20 % der anfänglichen Werte reduziert worden waren. Nach Verlassen des Reaktors wurde die Reaktionsmischung in einen Sambah-Verdampfer gegen Atmosphärendruck entspannt. Die abgetrennten Leichtsieder wurden online in einem Gaschromatographen analysiert. Der flüssige Reaktionsaustrag wurde gesammelt, gewogen und ebenfalls gaschromatographisch analysiert.

30

Der erreichte Wasserstoffperoxid-Umsatz betrug 98 %. Die PO-Selektivität bezüglich Wasserstoffperoxid betrug 96 %. Dieses Beispiel belegt, daß durch Verwendung einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung mit einer verminderten Konzentration an gelösten Salzen eine deutlich bessere Propylenoxid-Selektivität erreichbar ist.

---

### Ansprüche

---

5

- 
1. Vorrichtung zur Entfernung mindestens eines Salzes aus einer Wasserstoffperoxid-Lösung durch Ionenaustausch, dadurch gekennzeichnet, daß die  
10 Vorrichtung mindestens ein nicht-saures Ionenaustauscherbett (I) mit einer Strömungsquerschnittsfläche  $F$  und einer Höhe  $H$  aufweist, wobei die Höhe  $H$  des Ionenaustauscherbettes kleiner oder gleich  $2,5 \cdot F^{1/2}$  ist.
  2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Höhe  $H$  des  
15 mindestens einen Ionenaustauscherbettes (I) kleiner oder gleich  $1,5 \cdot F^{1/2}$  ist.
  3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens zwei räumlich voneinander getrennte Ionenaustauscherbetten (I) umfaßt, wobei jedes Ionenaustauscherbett (I) mindestens eine eigene Druckentlastungseinrichtung (D) aufweist.  
20
  4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Druckentlastungseinrichtung (D) ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Sicherheitsventilen, Berstscheiben, Druckentlastungsöffnungen und einer Kombination aus zwei oder mehr davon.  
25
  5. Vorrichtung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionenaustauscherbetten (I) in Reihe geschaltet sind.
  - 30 6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 5 bis 50 in Reihe geschaltete Ionenaustauscherbetten (I) aufweist,



wobei jedes dieser Ionenaustauscherbetten eine Strömungsquerschnittsfläche  $F$  im Bereich von 0,2 bis 4 m<sup>2</sup> aufweist.

- 5 7. Verfahren zur Entfernung von Salzen aus einer Wasserstoffperoxid-Lösung durch Ionenaustausch, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoffperoxid-Lösung kontinuierlich durch eine Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 geleitet wird.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit der Wasserstoffperoxidlösung in jedem Ionenaustauscherbett (I) im Bereich von 5 Minuten bis 1 Stunde liegt.
- 15 9. Verwendung einer Wasserstoffperoxid-Lösung, deren Salzkonzentration in einem Verfahren gemäß Anspruch 7 oder 8 reduziert wurde, zur Oxidation einer organischen Verbindung.
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoffperoxid-Lösung zur Herstellung eines Alkylenoxids aus einem Olefin eingesetzt wird.

Fig. 1

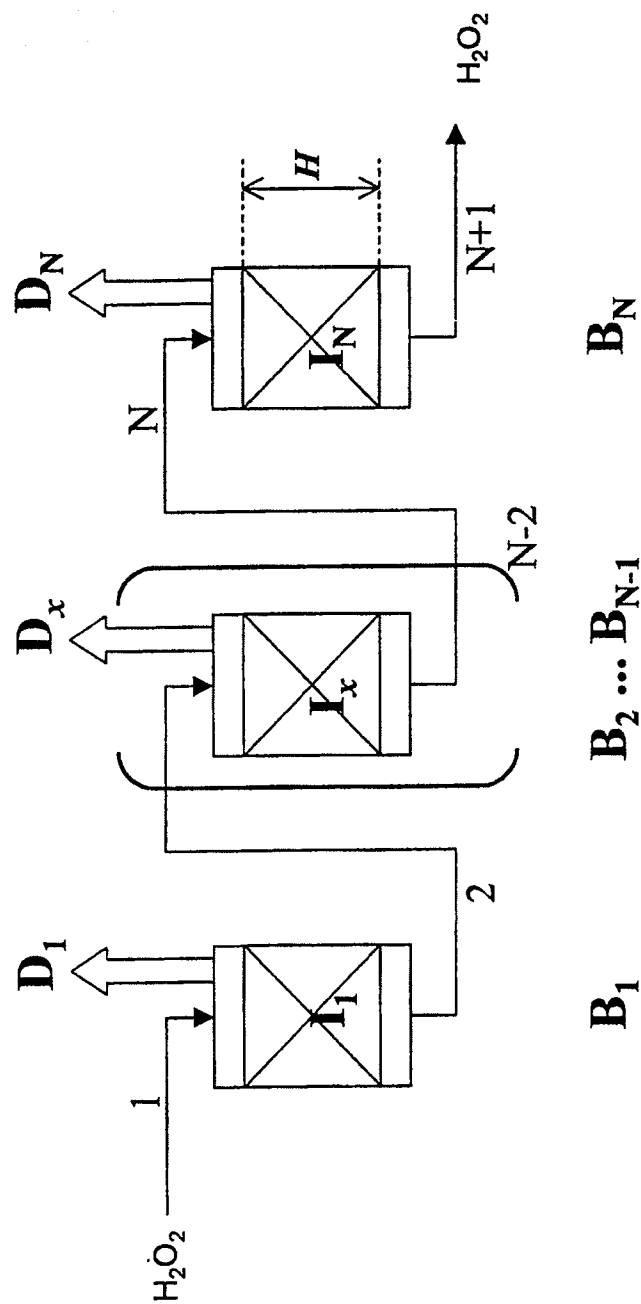


Fig. 2

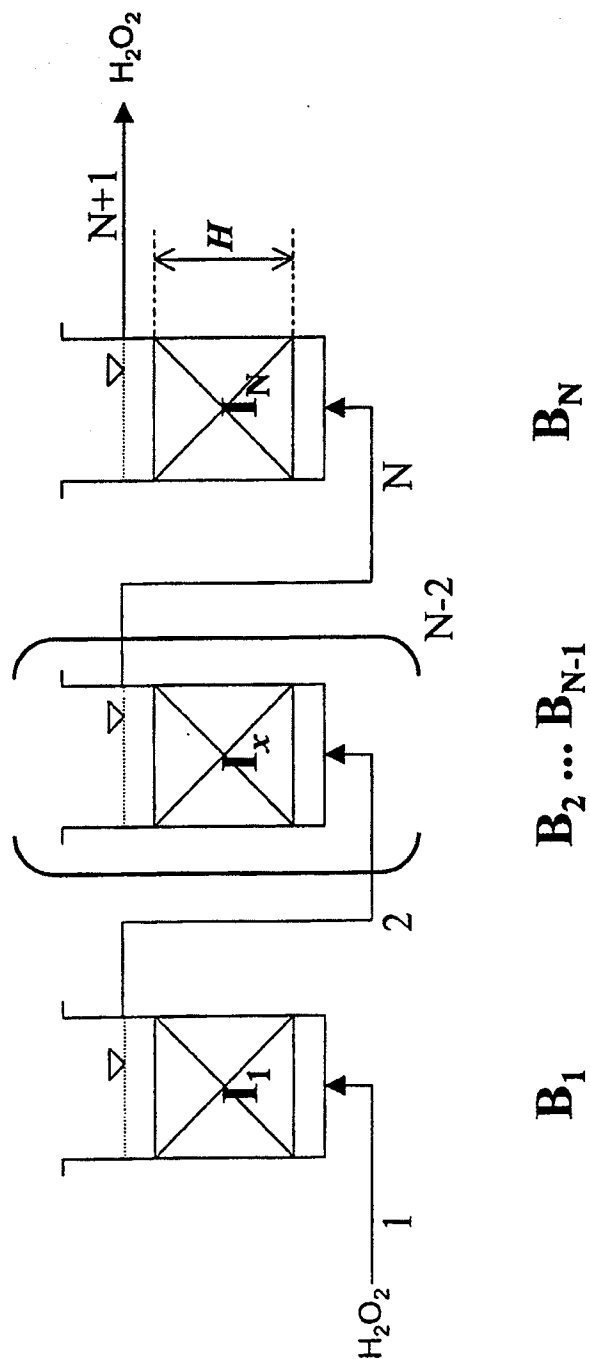


Fig. 3

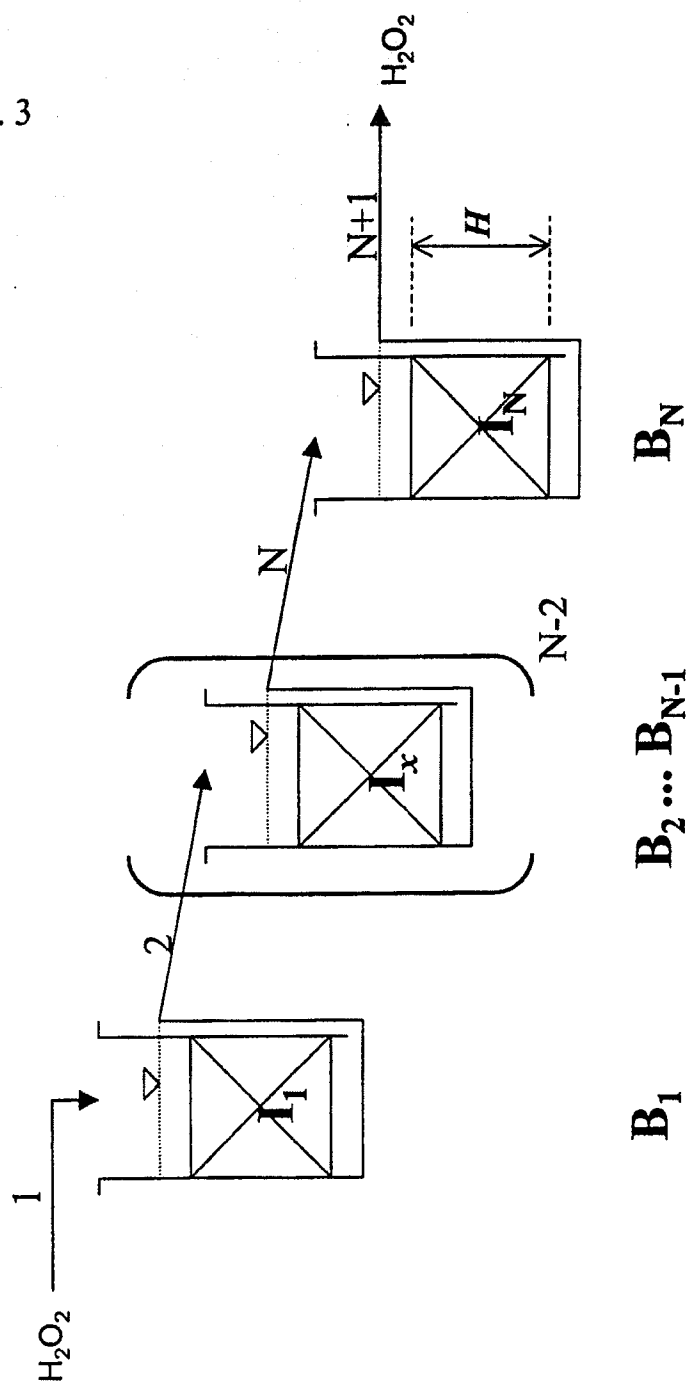


Fig. 4

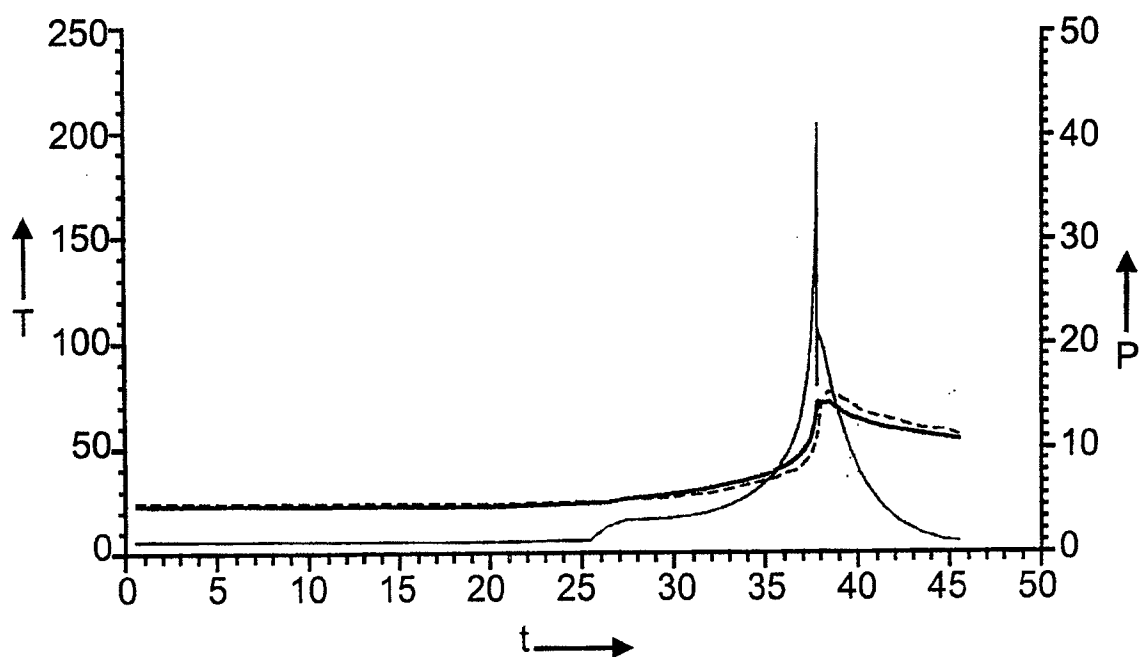
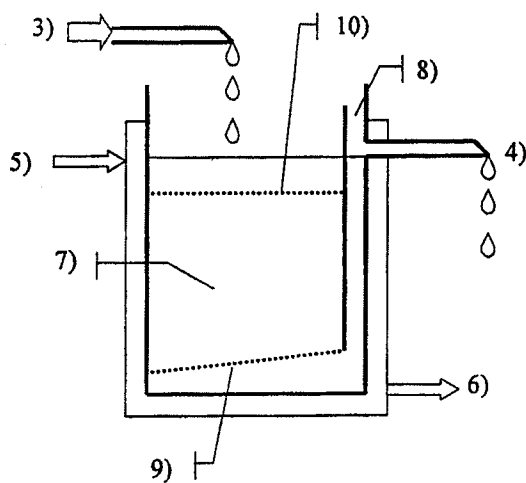


Fig. 5



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/11045

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J47/00 C01B15/013 C07D301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C01B C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | US 5 928 621 A (H. LEDON)<br>27 July 1999 (1999-07-27)<br>column 3, line 4 - line 5<br>column 4, line 49 - line 53<br>---                        | 1-3,5,7,<br>8         |
| A          | WO 92 06918 A (INTEROX CHEMICALS LIMITED)<br>30 April 1992 (1992-04-30)<br>cited in the application<br>page 9, line 22 - line 30; claim 1<br>--- | 1,3,4,7               |
| A          | WO 98 54087 A (L'AIR LIQUIDE)<br>3 December 1998 (1998-12-03)<br>claim 1<br>---  | 1,3,5-7               |
| E          | DE 199 26 725 A (BASF AG)<br>14 December 2000 (2000-12-14)<br>claims 1,8,9<br>---<br>-/--  | 9,10                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 March 2001

Date of mailing of the international search report

21/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hilgenga, K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/11045

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | US 5 679 749 A (R.J. SAXTON)<br>21 October 1997 (1997-10-21)<br>claim 1<br>-----   | 9,10                  |



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/11045

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)  | Publication<br>date  |
|---|---------------------|---|--|
| US 5928621 A                              | 27-07-1999          | FR 2763931 A<br>AU 8022898 A<br>EP 0984900 A<br>WO 9854088 A  | 04-12-1998<br>30-12-1998<br>15-03-2000<br>03-12-1998   |
| WO 9206918 A                              | 30-04-1992          | AT 135663 T<br>AU 655779 B<br>AU 8546791 A<br>BR 9106958 A<br>CA 2093791 A<br>DE 69118195 D<br>EP 0552187 A<br>JP 6501237 T<br>US 5397475 A | 15-04-1996<br>12-01-1995<br>20-05-1992<br>25-01-1994<br>11-04-1992<br>25-04-1996<br>28-07-1993<br>10-02-1994<br>14-03-1995 |
| WO 9854087 A                              | 03-12-1998          | FR 2763930 A<br>AU 8022798 A<br>EP 0984899 A<br>US 5961947 A  | 04-12-1998<br>30-12-1998<br>15-03-2000<br>05-10-1999   |
| DE 19926725 A                             | 14-12-2000          | WO 0076989 A  | 21-12-2000   |
| US 5679749 A                              | 21-10-1997          | US 5618512 A<br>HU 9603297 A  | 08-04-1997<br>28-10-1997   |

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J47/00 C01B15/013 C07D301/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C01B C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A          | US 5 928 621 A (H. LEDON)<br>27. Juli 1999 (1999-07-27)<br>Spalte 3, Zeile 4 - Zeile 5<br>Spalte 4, Zeile 49 - Zeile 53<br>---                          | 1-3,5,7,<br>8      |
| A          | WO 92 06918 A (INTEROX CHEMICALS LIMITED)<br>30. April 1992 (1992-04-30)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Seite 9, Zeile 22 - Zeile 30; Anspruch 1<br>--- | 1,3,4,7            |
| A          | WO 98 54087 A (L'AIR LIQUIDE)<br>3. Dezember 1998 (1998-12-03)<br>Anspruch 1<br>---   | 1,3,5-7            |
| E          | DE 199 26 725 A (BASF AG)<br>14. Dezember 2000 (2000-12-14)<br>Ansprüche 1,8,9<br>---   | 9,10               |
| -/-        |   |                    |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. März 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hilgenga, K

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11045

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A          | <p>US 5 679 749 A (R.J. SAXTON)<br/> 21. Oktober 1997 (1997-10-21)<br/> Anspruch 1</p> <p>-----</p> | 9,10               |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11045

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 5928621 A                                       | 27-07-1999                    | FR 2763931 A                      | 04-12-1998                    |
|  |                               | AU 8022898 A                      | 30-12-1998                    |
|  |                               | EP 0984900 A                      | 15-03-2000                    |
|  |                               | WO 9854088 A                      | 03-12-1998                    |
| WO 9206918 A                                       | 30-04-1992                    | AT 135663 T                       | 15-04-1996                    |
|  |                               | AU 655779 B                       | 12-01-1995                    |
|  |                               | AU 8546791 A                      | 20-05-1992                    |
|  |                               | BR 9106958 A                      | 25-01-1994                    |
|  |                               | CA 2093791 A                      | 11-04-1992                    |
|  |                               | DE 69118195 D                     | 25-04-1996                    |
|  |                               | EP 0552187 A                      | 28-07-1993                    |
|  |                               | JP 6501237 T                      | 10-02-1994                    |
|  |                               | US 5397475 A                      | 14-03-1995                    |
| WO 9854087 A                                       | 03-12-1998                    | FR 2763930 A                      | 04-12-1998                    |
|  |                               | AU 8022798 A                      | 30-12-1998                    |
|  |                               | EP 0984899 A                      | 15-03-2000                    |
|  |                               | US 5961947 A                      | 05-10-1999                    |
| DE 19926725 A                                      | 14-12-2000                    | WO 0076989 A                      | 21-12-2000                    |
| US 5679749 A                                       | 21-10-1997                    | US 5618512 A                      | 08-04-1997                    |
|  |                               | HU 9603297 A                      | 28-10-1997                    |